

PCT/JP00/03698
09/926561
28.06.00

4
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月 7日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第158920号

出願人

Applicant(s):

互応化学工業株式会社

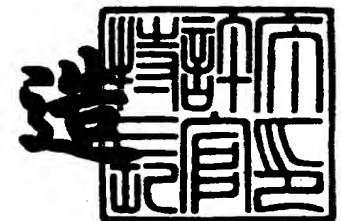
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3060321

【書類名】 特許願

【整理番号】 P996000121

【提出日】 平成11年 6月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 水性エマルジヨン型の感光性樹脂組成物

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

 【氏名】 森垣 敏夫

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

 【氏名】 松本 匡民

【特許出願人】

 【識別番号】 000166683

 【氏名又は名称】 互応化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100068032

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武石 靖彦

 【電話番号】 (075)241-0880

【選任した代理人】

 【識別番号】 100080333

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村田 紀子

 【電話番号】 (075)241-0880

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110331

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲吉▼▲崎▼ 修司

【電話番号】 (075)241-0880

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039273

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810111

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含むことを特徴とする水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 上記(A) i) の水性重合体エマルジョンが、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載された感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 更に、(E) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載された感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載された感光性樹脂組成物からなるプリント配線板製造用のフォトレジストインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であって、特にプリント配線板製造用フォトレジストインクとして有用なものの、及びこの感光性樹脂組成物から成るプリント配線板製造用フォトレジストインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、現像時に溶剤を用いる必要がなく、溶剤現像型のフォトレジストインクに比べ労働安全衛生面、環境汚

染防止性、火災防止性などに優れていることから、近年、特にプリント配線板製造用インク、グラビアロール蝕刻用インク、スクリーン印刷版製造用インク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等の分野に盛んに利用されている。このような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクとしては、従来は例えば、特開平5-224413号公報、特開5-241340号公報に開示されているような感光性樹脂組成物が用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、一般的には、インク成分を基材表面に均一に塗布して、その後の露光現像過程に供することができるように、その成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させたものであり、そのため露光に際しては、あらかじめ予備乾燥によりこれら有機溶剤を揮発させておく必要があった。従って、塗布から予備乾燥塗膜形成の過程においては、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題は未解決のままであった。

【0004】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、基材へ塗布した後予備乾燥塗膜を形成する過程における有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができ、エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等として有用な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であって、水又は希アルカリ水溶液で現像可能なものを提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明では、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物を、(A) i) 非水溶性重

合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール（メタ）アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、（B）光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、（C）光重合開始剤及び（D）カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含むものとすることによって、上記課題を解決した。

【0006】

上記（A）の i）の水性重合体エマルジョンは、一種の重合体からなるものであっても、二種以上の重合体からなるものであってもよいが、非水溶性重合体を主成分とすることが重要である。なお、水酸基を含む重合体は、非水溶性重合体であっても、水溶性重合体であってもよい。

【0007】

代表的な、水性重合体エマルジョンは、水酸基を有する重合体からなる保護コロイドと非水溶性重合体を併含するものである。

【0008】

本発明の水性エマルジョン型感光性樹脂組成物は、（D）成分として、カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含有することにより、皮膜強度に優れ、かつ希アルカリ水溶液等に対する耐性に優れた硬化皮膜を、より安定して得ることができるものであり、高感度で、優れた耐水性及び耐溶剤性を有する硬化皮膜を形成できるので、耐久性に優れたスクリーン印刷版を得ることができるだけでなく、エッチングレジストインク、メッキレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等としても好適なものとなる。

【0009】

なお、本願明細書中において、「（メタ）アクリルー」はアクリルー及び／又はメタクリルーを意味するものであり、例えば（メタ）アクリル酸はアクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリルアミドはアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを意味する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に配合される各成分及び本発明の実施態様等について、更に、詳細に説明する。

まず、(A)成分は、i)の非水溶性重合体エマルジョンに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョンであるが、i)の非水溶性重合体エマルジョンにおいて、水酸基は重合体の少なくとも一部に含まれればよく、重合体が非水溶性重合体単独からなる場合には、水酸基は非水溶性重合体に含まれる必要があるが、非水溶性重合体と水溶性重合体を併含する場合には、水酸基はそのいずれかに含まれればよい。

【0011】

水酸基を含まない非水溶性重合体は、重合体を形成する単量体成分として、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、不飽和多塩基酸類(例えばイタコン酸や無水マレイン酸等)、 α -オレフィン類(例えばイソブテン等)、ジエン類(例えばブタジエン等)、アクリル酸類(例えばアクリル酸やメタクリル酸等)、ビニルエーテル類(例えばエチルビニルエーテル等)、アクリル酸エステル類(例えばブチルアクリレートやヒドロキシプロピルアクリレート等)、メタクリル酸エステル類(例えばメチルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート等)、および(メタ)アクリルアミド類(例えばメタクリルアミドやダイアセトンアクリルアミド等)等を、単独で或いは組み合わせることで重合することによって得られる。

【0012】

また水酸基を有する非水溶性重合体は、重合体を形成する単量体成分として、例えば、酢酸ビニルの部分ケン化物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレンポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類等を単独で或いはこれらを組み合わせ、又は、これらと前記水酸基を含まない非水溶性重合体を形成する単量体成分とを組み合わせ用いることができる。

【0013】

これらの重合体は、保護コロイドを用いてエマルジョンに形成されてよいが、この保護コロイドとしては、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体；アルギン酸ソーダおよびその誘導体；ポリビニルアルコール系重合体、例えばポリ酢酸ビニルを完全ケン化又は部分ケン化して得られるポリビニルアルコール、並びに完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の $-OH$ 基や $-OCOCH_3$ 基に、酸無水物含有化合物、カルボキシル基含有化合物、エポキシ基含有化合物もしくはアルデヒド基含有化合物等の種々の化合物を反応して得られる水溶性ポリビニルアルコール誘導体、並びにポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体で、酢酸ビニルの共重合体成分として、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、スチレン、エチレン、プロピレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等を用いたもの等が挙げられる。

【0014】

これらの保護コロイドの中でも、ポリビニルアルコール、水溶性ポリビニルアルコール誘導体、ポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体等を用いた場合、水酸基を有することや非水溶性重合体の分散性が良いこと等から特に好適である。

【0015】

なお、かかる保護コロイドを使用する場合、i) の非水溶性重合体エマルジョンは、非水溶性重合体を形成する単量体成分を、保護コロイドを含む系内で乳化重合又は懸濁重合することにより得る、又は予め製造した非水溶性重合体を後から保護コロイドで分散することによって得ることができる。

【0016】

保護コロイドを使用する場合、その配合量は特に限定されるものではないが、感光性の非水溶性重合体エマルジョン（A）の分散安定性と硬化皮膜の耐水性のバランスを考慮すれば、非水溶性重合体の固形分に対して100重量部に対して、

好ましくは 1 ~ 1 0 0 重量部、より好ましくは 5 ~ 4 0 重量部を配合するのがよい。

【 0 0 1 7 】

上記 (A) の i) の非水溶性重合体エマルジョン中の水酸基と ii) の N-アルキロール (メタ) アクリルアミドのアルキロール基との反応方法は特に限定されるものではなく、例えば非水溶性重合体エマルジョン中に無機酸、スルホン酸誘導体、ハロゲン化アンモニウムなどの酸性触媒を加え加熱する等の公知の方法により容易に実施できる。なお、N-アルキロール (メタ) アクリルアミドとしては、アルキロールの炭素数が 1 ~ 5 のものを使用するのが好ましく、特に、比較的安価に入手できる N-メチロール (メタ) アクリルアミドを使用するのがよい。

【 0 0 1 8 】

N-アルキロール (メタ) アクリルアミドによる不飽和二重結合の導入量としては、(A) の感光性の非水溶性重合体エマルジョンの固形分の 1. 0 K g あたり 0. 0 1 ~ 5 モルであるのが好ましく、更に好ましい範囲は 0. 1 ~ 2 モルである。この範囲では、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の露光感度とその硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性とのバランスが最適なものとなる。

【 0 0 1 9 】

次に、本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 成分として、光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物を含むが、この化合物としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニルエーテル基、アクリルアミド基、メタアクリルアミド基等の光活性なエチレン性不飽和基を 1 個以上もつ化合物が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

具体的には、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート

、2, 2-ビス〔4-((メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、
 2, 2-ビス〔4-((メタ)アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン
 、2-ヒドロキシ-1, 3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、エチレングリコ
 ールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、
 トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)ア
 クリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ
 ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(メタ)
 アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-メ
 トキシシクロデカジエニル(メタ)アクリレート、 β -(メタ)アクロイルオ
 キシエチルハイドロジェンフタレート、 β -(メタ)アクロイルオキシエチルハ
 イドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アク
 リレート、トリアリルイソシアヌレート、メトキシエチルビニルエーテル、t e
 r t-ブチルビニルエーテル、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキ
 シル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メ
 タ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジエポ
 キシアクリル酸付加物、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メ
 タ)アクリレートとの反応生成物、フェニルイソシアヌレートと2-ヒドロキ
 シエチル(メタ)アクリレートとの反応生成物等、マレイン酸グリコールエステ
 ル、(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N
 , N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N
 -メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレー
 ト、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)ア
 クリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス〔4
 -メタクリロイルオキシ・ポリエトキシフェニル〕プロパン等のエチレン性不飽
 和単量体を例示することができる。これらの光活性なエチレン性不飽和基を有す
 る化合物は、一種類または複数種類を選択して添加することができる。

【0021】

また、(B)成分としては、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の
 光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステ

ル化物である化合物 (b1) や、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物 (b2) をも挙げることができる。これらのものとしては、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等を例示できる。

【0022】

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、(C) 成分として、光重合開始剤を含むが、該成分としては、ベンゾイルアルキルエーテル、ミヒラーズケトン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、トリブロモアセトフェノンの他に、tert-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体、クロロチオキサントンなどのチオキサントン誘導体のような光照射下にラジカルを発生しやすい物質等を例示でき、これらは、一種類で使用されても、複数種類併用されてもよい。

【0023】

またこれらの光重合開始剤は、安息香酸系、又はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。

【0024】

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、(D) 成分として、カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含むことに特徴を有するものであるが、この(D) 成分は、本発明の水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の予備乾燥皮膜の表面粘着性を軽減し、フォトツールアートワーク等を直接貼付した場合でも、フォトツールアートワーク等に感光性樹脂組成物が付着して汚れることがないようにできるとともに形成されるレジストの密着性、被膜強度等を特に向上できるという機能を発揮する。

【0025】

かかる機能を十分発揮するためには、(D) 成分のバインダー樹脂は、カルボキシル基は樹脂の酸価で20~300mg KOH/g、特に40~250mg KO

H/g の範囲のものが好ましい。

【0026】

この範囲において、特に希アルカリ水溶液による短時間での現像性に優れるとともに、露光硬化部分の希アルカリ水溶液に対する耐性に優れるので、良好なレジストパターンの形成が可能となる。また、本発明の感光性樹脂組成物をフォトエッチングレジストインクとして用いる場合に良好な耐エッチング液性が得られるものとなる。

【0027】

なお、(D) 成分のバインダー樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲では、カルボキシル基がアルカノールアミン等の有機の塩基性化合物やアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等の無機の塩基性化合物等によって中和されていても良い。

【0028】

(D) 成分のバインダー樹脂は、現像性、形成されるレジストの密着性、被膜強度等の性能のバランスから平均分子量 4000~250000、特に 4000~150000 の範囲のものが好ましい。

【0029】

かかる (D) 成分のバインダー樹脂 (D) の、代表例としては、次のようなものが挙げられる。

(D1) 1 個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体成分—例えば (メタ) アクリル酸、ケイ皮酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸等—と、これと共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分との共重合体。前記共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分としては、例えば、(メタ) アクリル酸エステル系不飽和単量体 [メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の直鎖、分岐或は脂環族の (メタ) アクリル酸エステル] ; ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート等のエチレングリコールエステル系 (メタ) アクリレート及び同様なプロピレングリコール系 (メタ) アクリレート、ブチレングリコール系モノ (メタ) アクリレート ; グリセロールモノ (メタ) アクリレート等

；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系不飽和単量体；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエーテル、ビニルピロリドン、（メタ）アクリロニトリル等）が例示できる。

【0030】

（D）成分-カルボキシル基を有するバインダー樹脂-は、必要に応じて光重合性不飽和基を含有することができる（以下「カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂」という）。

かかるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）を配合する場合には、露光感度が特に向上し、また、形成されたレジスト被膜は、更に強靱な被膜となるので摩擦等の外力により剥がれ難くなり安定した性能を発揮することができるといった利点がある。

【0031】

この光重合性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基等の光重合性不飽和基を例示でき、これを含有させる場合には不飽和基量は、好ましくは約0.01～10モル/Kg（バインダー樹脂）であり、特に好ましくは0.1～5モル/Kgである。酸価、重量平均分子量は光重合性不飽和基を有さない場合と同様の範囲が好適である。

【0032】

カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）の基本骨格を構成する基体樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、カルボキシル変性セルロース及びウレタン系樹脂これらの二種以上の変性樹脂等があげられる。

【0033】

カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂（D2）の、代表例としては、次のようなものが挙げられる。

【0034】

（D2-1）少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物（例えばノ

ボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等)にエチレン性不飽和モノカルボン酸(例えば(メタ)アクリル酸等)、及び不飽和又は飽和の多塩基酸無水物(例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)を付加して得られる、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0035】

(D2-2) 不飽和多塩基酸無水物(例えば無水マレイン酸等)と、ビニル基を有する芳香族炭化水素(例えばスチレン等)又はビニルアルキルエーテル等との共重合体に、分子中に光反応性のエチレン性不飽和基と1個のヒドロキシル基とを有する化合物(例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0036】

(D2-3) カルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体(例えばアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン等)とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸)とからなる共重合体中のカルボキシル基の一部を、エポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物(例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等)と反応して得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0037】

(D2-4) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等)を重合単位として含む重合体又は共重合体にエチレン性不飽和モノカルボン酸(例えば(メタ)アクリル酸等)、及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0038】

(D2-5) カルボキシル基を有するセルロース誘導体(例えばヒドロキシプロピル

メチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等)のカルボキシル基の一部をエポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物(例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等)と反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0039】

(D2-6)カルボキシル基を有するセルロース誘導体(例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等)に、エポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物(例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等)を反応させた後、更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(例えばフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)を反応させて得られるカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂。

【0040】

上述の如き(D)成分のバインダー樹脂は、一種類または複数種類を選択して配合することができる。

【0041】

なお、本発明の組成物には、(E)任意成分として1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を配合することができる。

(E)成分を配合しない場合でも、本発明の組成物は所期の目的を達成し、有用であるが、(E)成分を配合すると、露光、現像後に形成された硬化皮膜をポストバークすることにより、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐電蝕性を更に改良し、かつ高い硬度のものとすることができる。この性質は特に本発明の組成物をフォトソルダーレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等の永久皮膜形成用のインクとして用いる場合に特に有用である。

【0042】

(E)成分としては、溶剤難溶性エポキシ化合物、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール

ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学工業（株）製「EHPE-3150」）、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「EPPN-502H」、並びにダウケミカル（株）製「タクテックス-742」及び「XD-9053」等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂及びポリグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等が挙げられ、これらは単独で又は二以上を組み合わせる用いることができる。特に、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂等が望ましい。なお、（E）成分は、予め水性液として乳化、分散されていても良く、また、自己乳化型のものであっても良い。

【0043】

なお、本発明における（B）成分の配合量は、（A）成分中の固形分100重量部に対して0.1～1000重量部であるのが好ましく、特に1～500重量部であるのが好ましい。また、10～300重量部であるのが最適である。

この範囲において、特に、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物から得られる硬化皮膜の被膜の耐水性、耐溶剤性が優れたものとなる。

【0044】

次に、（C）成分の配合量は、（A）成分中の固形分、（B）成分及び（D）成分の合計量100重量部に対して0.1～50重量部であるのが好ましく、特に0.3～30重量部であるのが好ましい。また、0.5～20重量部であるのが最適である。

この範囲において、特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物の露光感度に優れ、かつ硬化皮膜の耐水性、耐溶剤性が充分に得られる。

【0045】

次に、(D)成分の配合量は、(A)成分中の固形分100重量部に対して10～1000重量部であるのが好ましく、特に10～500重量部であるのが好ましい。また、50～300重量部が最適である。

この範囲において特に水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物は、露光感度や、希アルカリ水溶液による現像性に優れるとともに、その硬化皮膜が、脆さや皮膜の割れ、剥離といった不都合がなく、被膜硬度を十分上げることができ、耐水性、耐溶剤性の優れたものとなる。また、予備乾燥後の皮膜の粘着性が低いので、フォトツールアートワークを用いたいわゆるオンコンタクト露光用として優れ、更に、本発明の感光性樹脂組成物をフォトエッチングレジストインクとして用いた場合には、耐エッチング液性に優れたものとなる。

【0046】

更に、任意成分である(E)成分を配合する場合、その配合量は、(A)成分中の固形分、(B)成分及び(D)成分の合計量100重量部に対して1～500重量部であるのが好ましく、特に10～300重量部であるのが好ましい。また、10～100重量部が最適である。

この範囲で、ポストバークにより最終的に形成された皮膜は、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性等に特に優れた強固なものとなるとともに、予備乾燥時における(E)成分—エポキシ化合物—の硬化反応も生ぜず、広い現像幅(現像可能性を保持し得る予備乾燥条件の幅、或いは予備乾燥による熱かぶりを生じない範囲であり、「予備乾燥管理幅」、「予備乾燥許容幅」ともいう。)を確保できる。

【0047】

本発明の感光性樹脂組成物をソルダーレジストインクとして用いた場合には、この範囲において、特に皮膜高度が高く、耐電蝕性、耐金めつき性に優れたソルダーレジストを得ることができるの最適である。

【0048】

本発明の感光性樹脂組成物には、また、例えば水性エマルジョン型の感光性樹脂

組成物の保存安定性向上や露光感度の調整等の目的でスチリルピリジニウム基又はスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール系重合体、N-メチロール（メタ）クリルアミドを付加したポリビニルアルコール系重合体等の水溶性感光性樹脂を加えてもよい。

【0049】

更に、本発明の感光性樹脂組成物には、上述の成分の他に、フォトレジスト等の感光性樹脂組成物に通常的な添加剤を任意に添加してもよい。このような添加剤としては、ワックスエマルジョン類；本発明の目的である労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題の低減阻害しない範囲で少量の有機溶剤等の溶媒；シリコーン、（メタ）アクリレート共重合体およびフッ素系界面活性剤等のレベリング剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコールおよびフェノチアジン等の重合禁止剤；ハレーション防止剤、消泡剤、酸化防止剤；充填剤として用いられるガラス、金属などの繊維や粉末；体質顔料として用いられるシリカ、アルミナ白、クレー、タルク、炭酸バリウム、硫酸バリウム；無機着色顔料として用いられる亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンカラ、カーボンブラック；有機着色顔料として用いられるブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、レーキレッドC、フタロシアニンブルー等；染料、天然もしくは合成のゴム粉末等の各種添加剤、並びに分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等が挙げられる。

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物は、水性エマルジョン状態に調製されているので、従来周知の方法によって使用できる。

【0051】

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、カラーフィルタ画素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等に特に好適に用いられるが、スクリーン印刷版製造用感光性樹脂組成物やグラビアロール蝕刻用フォトレジストインク等としても好適なも

のである。

【0052】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量部及び重量%を示す。

また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPC（ゲル・パーミテーション・クロマトグラフィー）により測定されたものである。

【0053】

〔GPC測定法〕

各試料を固型分について10mg/mlとなる様にTHF（テトラヒドロフラン）溶液を調製し、各々インジェクション量100 μ lにて測定した。

・測定条件

GPC測定装置：昭和電工社製の「SHODEX SYSTEM 11」

カラム：昭和電工社製の「SHODEX KF-800P」、「SHODEX KF-805」、「SHODEX KF-803」及び「SHODEX KF-801」の4本直列

移動層：THF

流量：1ミリリットル/分

カラム温度：45℃

検出器：RI

換算：ポリスチレン

【0054】

〔合成例1〕—（A）成分の合成—

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-217（重合度1700、ケン化度88モル%の（株）クラレ製ポリビニルアルコール）10gとイオン交換水90gを仕込み、加熱溶解しが後、pH4.0に調整した。次いで150rpmで攪拌しながらメチルメタクリレ

ート 5 g、*n*-ブチルアクリレート 5 g 及び *n*-ドデシルメルカプタン 0.02 g を添加し、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温した。その後、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した後、メチルメタクリレート 45 g、*n*-ブチルアクリレート 25 g、イソブチルメタクリレート 20 g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.18 g を混合したものを 2 時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液 10 g を 2 時間かけて滴下した後、同温度で 3 時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、*N*-メチロールアクリルアミド 5 g を溶解し、0.1%メトキシヒドロキノン水溶液 2 g と 5%リン酸 4 g を添加した後、80℃で 5 時間反応させた。反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、次にイオン交換水で希釈調整して、固形分 30%の感光性の非水溶性重合体エマルジョン (A-1) を得た。

【0055】

〔合成例 2〕— (A) 成分の合成—

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えたガラス製容器に、PVA-224 (重合度 2400、ケン化度 88 モル%の (株) クラレ製ポリビニルアルコール) 10 g とイオン交換水 90 g を仕込み、加熱溶解した後、pH 4.0 に調整した。次いで 150 rpm で攪拌しながらメチルメタクリレート 5 g、*n*-ブチルアクリレート 5 g、*n*-ドデシルメルカプタン 0.02 g を仕込み、窒素置換を充分に行った後、80℃に昇温し、1%過硫酸アンモニウム溶液を滴下して重合を開始した後、メチルメタクリレート 50 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 20 g、*n*-ブチルアクリレート 20 g 及び *n*-ドデシルメルカプタン 0.18 g を混合したものを 2 時間かけて滴下し、同時に、1%過硫酸アンモニウム溶液 10 g を 2 時間かけて滴下した後、同温度で 3 時間熟成させて、水酸基を有する非水溶性重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンに、*N*-メチロールアクリルアミド 5 g を溶解し、0.1%メトキシヒドロキノン水溶液 2 g と 5%リン酸 4 g を添加した後、80℃で 5 時間反応させた。反応終了後、苛性ソーダ水溶液で中和を行い、次にイオン交換水で希釈調整して、固形分 30%の感光性の非水溶性重合体エマルジョン (A-2) を得た。

【0056】

〔合成例 3〕— (D) 成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸 20 部、メチルメタクリレート 80 部、メチルエチルケトン 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において 5 時間重合を行ない、カルボキシル基含有バインダー樹脂の 50% 溶液 (P-1) (カルボキシル基を有するバインダー樹脂 (D1) に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液) を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は 110000、酸価は 130 mg KOH/g であった。

【0057】

〔合成例 4〕— (D) 成分の合成—

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 214、大日本インキ化学工業 (株) 製、商品名「エピクロン N-680」) 214 部をメチルエチルケトン 60 部に加熱溶解したものに、攪拌下に空気を吹き込みながらアクリル酸 74 部、ヒドロキノン 0.1 部及びジメチルベンジルアミン 2.0 部を加え、常法により 80℃で 24 時間反応させた。この反応液を冷却した後、メチルエチルケトン 136 部及びテトラヒドロ無水フタル酸 76 部を加え、80℃に加熱して攪拌下に約 10 時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の 65% 溶液 (P-2) (カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂 (D2-1) の溶液に相当) を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は 12000、酸価は 77 mg KOH/g であった。

【0058】

〔合成例 5〕— (D) 成分の合成—

スチレン-無水マレイン酸共重合体 (エルファトケム社製、商品名「SMA-1000A」) 150 部をメチルエチルケトン 143 部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に 2-ヒドロキシエチルアクリレート 51 部、ヒドロキノン 0.1 部、ジメチルベンジルアミン 3.0 部を加え、常法により 80℃で 12 時間反応させた。この反応液にさらに n-ブタノール 28 部を加え、更に約 24 時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の 60% 溶液 (P-3) (カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂 (D2-2) の溶液

に相当)を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は7500、酸価は156 mg KOH/gであった。

【0059】

〔合成例6〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル4部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート15部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行なった後、メチルエチルケトン13部を加えてカルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の50%溶液(P-4)(カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂(D2-3)の溶液に相当)を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は15000、酸価は62 mg KOH/gであった。

【0060】

〔合成例7〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、tert-ブチルメタクリレート20部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びメチルエチルケトン73部を加えて80℃で10時間反応させ、カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂の50%溶液(P-5)(カルボキシル基を有する感光性バインダー樹脂(D2-4)の溶液に相当)を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は22000、酸価は80mg KOH/gであった。

【0061】

〔合成例8〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、カルボキシル基含有バインダー樹脂の50%溶液(P'-1)(カルボキシル基を有するバインダー樹脂(D1)に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は90000、酸価は130mg KOH/gであった。

【0062】

〔合成例9〕—(D)成分の合成—

スチレン-無水マレイン酸共重合体(エルフアトケム社製、商品名「SMA-1000A」)150部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート143部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ヒドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール28部を加え、更に約24時間反応させ、感光性バインダー樹脂の60%溶液(P'-2)を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は7500、酸価は156mg KOH/gであった。

【0063】

〔合成例10〕—(D)成分の合成—

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスジメチルバレロニトリル2部を加え、窒素気流下に加熱し、110℃にお

いて 5 時間重合を行ない、5 0 % 共重合体溶液を得た。

上記 5 0 % 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0 . 0 5 部、グリシジルメタクリレート 1 5 部、ジメチルベンジルアミン 2 . 0 部を加え、8 0 ℃で空気を吹き込みながら 2 4 時間付加反応を行なった後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 1 部を加えて感光性バインダー樹脂の 5 0 % 溶液 (P ' - 3) を得た。

得られたバインダー樹脂の重量平均分子量は 1 8 0 0 0、酸価は 6 2 m g K O H / g であった。

【 0 0 6 4 】

〔実施例 1 ~ 2 0 〕

実施例 1 ~ 2 0 について、各成分を表 1 及び表 2 に示すような組成に調製したものを攪拌混合した後、ホモミキサーで十分に分散し、更に液温 6 5 ℃にまで加熱し、空気を吹き込みながら有機溶剤成分を留去して、水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物を調製した。

〔比較例 1 ~ 6 〕

比較例 1 ~ 6 について、各成分を表 1 及び表 2 に示すような組成に調製したものを比較例 1 ~ 3 については攪拌混合して、また、比較例 4 ~ 6 については三本ロールで充分混練して感光性樹脂組成物を調製した。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

フォトリソレジストインク

		実 施 例										比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
(A) 成分	A-1	80		80		80		80		80				
	A-2		80		80		80		80		80			
(D) 成分	P-1	400	400											
	P-2			400	400									
	P-3					330	330							
	P-4							400	400					
	P-5									400	400			
	P'-1											444		
	P'-2												370	
	P'-3													370
	P'-4													
(B) 成分	ベンゼン系溶剤													
	アクリル系モノマー													
	アクリル系モノマー													
(C) 成分	イソプロピルアルコール	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	アクリル系モノマー	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	アクリル系モノマー	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(E) 成分	イソプロピルアルコール	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	アクリル系モノマー													
	アクリル系モノマー													
顔料等	YI 4000 **													
	イエロー N-680 **													
	シリカ(平均粒径 1μm)													
	硫酸バリウム													
溶剤	エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	メタノール													
	水													
硬化剤	水	330	330	330	330	330	330	330	330	330	330			
	カルシウム											163	235	235
	メタノール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	アクリル系モノマー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化剤	イソプロピルアルコール													
	イソプロピルアルコール													

【0066】

【表 2】

フォトソルダーレジストインク

		実 施 例										比 較 例		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
(A) 成分	A-1	120		120		120		120		120				
	A-2		120		120		120		120		120			
(D) 成分	P-1	480	480											
	P-2			480	480									
	P-3					370	370							
	P-4							480	480					
	P-5									480	480			
	P'-1											636		
	P'-2												530	
	P'-3													530
(B) 成分	アクリレート系モノマー	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	アクリレート系モノマー													
	アクリレート系モノマー													
(C) 成分	イソブチルアクリレート	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	2,4-ジイソプロピルアクリレート	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	2,4-ジイソプロピルアクリレート													
(E) 成分	YX 4000	80		80		80		80		80		80	80	
	エポキシ樹脂		100		100		100		100		100			100
顔料等	シリカ(平均粒径 1μm)	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84
	炭素黒	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126
	フタロシアニン													
	フタロシアニン	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
溶剤	水	576	596	576	596	558	578	576	596	576	596			
	メチルセロソル											392	498	518
	メチルセロソル													
	メチルセロソル													
	メチルセロソル											8	8	8
硬化剤	ベンゾイル	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

【0067】

表 1 及び 2 において、

- * 1) 東亜合成化学工業(株)製のフェノール変性単官能アクリレート
- * 2) 東亜合成化学工業(株)製のトリメチロールプロパントリアクリレート
- * 3) チバ・ガイギー(株)製の光重合開始剤
- * 4) 日本化薬(株)製の光重合開始剤

- * 5) 油化シェルエポキシ (株) 製のエポキシ当量 195 のエポキシ化合物
- * 6) 大日本インキ化学工業 (株) 製、エポキシ当量 214 のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂
- * 7) 保土ヶ谷化学工業 (株) 製の有機染料
- * 8) モンサント (株) 製のレベリング剤

【0068】

実施例 1～10 と比較例 1～3 の感光性樹脂組成物については、フォトエッチングレジストインクとしての性能評価結果を表 3 に示す。評価は、各感光性樹脂組成物を、基材厚 1.6 mm、銅箔厚 35 μ m の FR-4 両面銅張積層板に全面スクリーン印刷し、熱風対流式乾燥機にて 80℃ の温度で、15 分乾燥させて 10 μ m 厚の予備乾燥皮膜を形成し、フォトツールアートワークを使用して 100 mJ/cm² で密着露光、1% 炭酸ソーダで現像することにより得たレジストパターンで行なった。

【0069】

〔a. 乾燥性〕

予備乾燥後の塗膜表面のタックを指触で評価した。結果は以下の記号によって示した。

- ◎：タックがない
- ：僅かにタックがある
- △：タックがある
- ×：顕著にタックがある

〔b. 露光感度〕

銅ガラスエポキシ基板に塗装した塗膜について、コダック社製ステップタブレット No. 2 (21 段) により評価した段数。

〔c. 現像性〕

目視で観察し結果は以下の記号によって示した。

- ◎：硬化皮膜が形成された露光部分が残存すると共に未露光部分が除去され、現像残りが全く無い
- ：未露光部分と露光部の境目のラインにわずかにギザが確認された

×：露光部分と未露光部分が共に除去不能であった

〔d. 鉛筆硬度〕

三菱ハイユニ（三菱鉛筆（株）製）を用いて、JIS K 5400に準拠して測定して評価した。

〔e. 密着性〕

得られた硬化皮膜を JIS D 0202に準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験によった。

〔f. 耐エッチング液性〕

上記のレジストパターンを形成させた銅張積層板を40重量%塩化第2鉄溶液で45℃、240秒エッチングを行い、硬化皮膜の剥がれの有無を観察し、剥がれの無いものを「良好」として評価した。

〔g. レジストの剥離性〕

45℃、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧 2 kg/cm^2 で吹きつけてレジストを剥離除去した場合硬化皮膜が完全に剥離されるのに要する時間（秒単位）を測定して評価した。

【0070】

実施例11～20と比較例4～6の感光性樹脂組成物については、フォトソルダーレジストインクとしての性能評価結果を表4に示す。評価は、各感光性樹脂組成物を、基材厚1.6mm、銅箔厚 $35\mu\text{m}$ のFR-4両面銅張積層板に全面スクリーン印刷し、80℃で30分間予備乾燥して $20\mu\text{m}$ 厚の予備乾燥皮膜を形成し、フォトツールアートワークを使用して 150 mJ/cm^2 で密着露光、1%炭酸ソーダで現像し、さらに150℃で30分間ポストバークすることにより得たレジストパターンで行った。

【0071】

なお、a. 乾燥性、b. 露光感度、c. 現像性、d. 鉛筆硬度、e. 密着性については、実施例1と同様の方法で評価したが、h. はんだ耐熱性については、下記の方法で評価した。

〔h. はんだ耐熱性〕

水溶性フラックスを塗布した後、260℃の溶融はんだ浴に15秒間浸漬、水洗

した。このサイクルを3回おこなった後の〔表面白化〕の程度を観察し、下記の如く評価した。

×：著しく白化した

○：僅かに白化が認められた

◎：異常を生じなかった

その後皮膜の〔密着性〕をJIS D 0202準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験により、下記の如く評価した。

×：クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた

○：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた

◎：クロスカット部分の剥離を生じなかった

【0072】

【表3】

	実 施 例										比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
a. 乾燥性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
b. 露光感度	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
c. 現像性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
d. 鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
e. 密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
f. 耐エタノール液性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
g. 紫外線の耐熱性	46	48	55	57	40	41	51	53	48	49	62	60	68

【0073】

【表 4】

	実 施 例										比 較 例		
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4	5	6
a. 乾燥性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
b. 露光感度	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
c. 現像性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
d. 鉛筆硬度	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H
e. 密着性	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
h. 84℃ 耐熱性	表面白化	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0074】

【発明の効果】

本発明の組成物は、水性エマルジョンであるため、臭気や引火性等の問題が軽減されているにもかかわらず、有機溶剤系の希アルカリ現像型のインクと遜色のない、密着性、硬度及び耐熱性等に優れた硬化皮膜を得ることができる。

即ち、本発明の組成物は、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物であり、フォトレジストインク等として、労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題が生ずることなく、非常に有効に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水又は希アルカリ水溶液で現像可能な水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物で、プリント配線板製造用フォトレジストインク等に有用なものを提供する。

【解決手段】 水性エマルジョン型の感光性樹脂組成物を、(A) i) 非水溶性重合体を主成分とする水性重合体エマルジョンで、該エマルジョンに含まれる重合体の少なくとも一種に水酸基が含まれるものに、ii) N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを反応して得られる感光性の非水溶性重合体エマルジョン、(B) 光活性なエチレン性不飽和基を有する化合物、(C) 光重合開始剤及び(D) カルボキシル基を有するバインダー樹脂を含むものとする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000166683]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

氏 名 互応化学工業株式会社